Untersuchung der rohen Mesitylensulfosäure u. Auffindung des Isopropylbenzols im Steinkohlenteer

von

Dipl.-Ing. Alexander Székely

Zürich 1910
Buchdruckerei J. F. Kobold-Lüdi

Untersuchung der rohen Mesitylensulfosäure und Auffindung des Isopropylbenzols im Steinkohlenteer.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. ALEXANDER SZÈKELY

aus Budapest.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. August 1910.

Zürich IV
Buchdruckerei J. F. Kobold-Lüdi
1910

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0102

Meinem

lieben ehemaligen Vormund Dr. FRANZ REIK

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf die Anregung des

Herrn Prof. Dr. G. SCHULTZ

im chem.-techn. Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung und Anregung, die er mir stets zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die ausgedehnte Anwendung der Steinkohlenteerprodukte in der Farbenfabrikation hatte zu wissenschaftlichen Forschungen angeregt, die die Auffindung der Bestandteile des Steinkohlenteers bezweckten. Bis in die Neuzeit hinein ist dieses Interesse für den Steinkohlenteer nicht nur erhalten geblieben, sondern sogar noch gewachsen.

Obwohl auf dem Gebiete der Steinkohlenteerforschung im Laufe des letzten Jahrhunderts äußerst hervorragende Errungenschaften zu verzeichnen und für die Technik sehr wichtige Körper dadurch zugänglich geworden sind, ist es trotzdem nicht gelungen, über die Zusammensetzung des Teers vollständige Klarheit zu gewinnen.

Mit den höher siedenden Anteilen des Steinkohlenteeröls, welche man auch als Steinkohlenteercumol (näheres siehe „Ausgangs-Material" Seite 21) bezeichnet, hat sich besonders *O. Jacobsen*[1]) beschäftigt. Jacobsen hat das Teercumol sulfoniert und erhielt dabei neben größeren Mengen eines unangegriffenen, der Fettreihe angehörigen Kohlenwasserstoffes (Docan) eine krystallinische, von ihm als Pseudocumolsulfosäure und eine flüssige unkrystallisierbare, als Mesitylensulfosäure bezeichnetes Produkt.

Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens wurde von *G. Schultz* und *E. Herzfeld*[2]) beobachtet, daß die Angaben von *Jacobsen* insofern nicht einwandfrei seien, als man nach dem von ihm beschriebenen Verfahren keine reine Pseudocumolsulfosäure erhält, sondern zunächst ein Gemenge von ihr mit anderen nocht nicht untersuchten Sulfosäuren.

Erst durch weitere Reinigung des von *O. Jacobsen* erhaltenen Gemisches von festen Sulfosäuren sei man imstande, reine Pseudocumolsulfosäure und daraus durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf reines Pseudocumol zu erhalten.

[1]) Ann. d. Chemie 184, 179.

[2]) Ber. 42, 3602..

J. Moschner erwähnte schon in seiner Mitteilung[1]), daß das Rohcumol nach seiner Vermutung außer der bisher bekannten Bestandteile noch andere Kohlenwasserstoffe enthält.

Durch weitere Versuche von *G. Schultz* und *J. Führer*[2]) wurde dies weiterhin bestätigt, da aus der festen krystallinischen Sulfosäure neben der darin als Hauptprodukt vorhandenen Pseudocumolsulfosäure die Sulfosäure des Normalprobylbenzols gefunden wurde, aus welcher sie das Normalprobylbenzol selbst erhielten.

Die Isolierung ist folgendermaßen beschrieben: „Die nach der Methode von *O. Jacobsen* erhaltene rohe, feste Pseudocumolsulfosäure wurde in wenig Wasser aufgelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen, wobei die bekannten großen Krystalle der freien Säure sich ausschieden. Die Mutterlauge wurde hierauf eingeengt, um weitere Krystalle der Säure zu erhalten. Dieses Verfahren wurde solange fortgesetzt, bis die Krystalle sich nicht mehr würfelförmig abschieden, sondern in einer blättrigen Form erschienen. Sodann wurde die Krystallisation unterbrochen. Die blättrigen Krystalle wurden darauf mit der Mutterlauge vereinigt und nach Ausfällen der noch vorhandenen Schwefelsäure mittels Barythydrat, die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung mit Barythydrat oder Bariumcarbonat in die Bariumsalze verwandelt. Darauf wurde das schwer lösliche Bariumsalz der Pseudocumolsulfosäure möglichst entfernt. Dabei blieben größere Mengen eines leicht löslichen Bariumsalzes in Lösung. Dieses wurde in das Natriumsalz umgesetzt und letzteres in Sulfochlorid und Sulfamid umgewandelt. Das so erhaltene Sulfamid war noch nicht einheitlich, sondern enthielt neben bei 181° schmelzenden Pseudocumolsulfamid noch ein Sulfamid vom Schmelzpunkt 112—116°, welches durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von dem Pseudocumolsulfamid getrennt wurde. Dabei wurden größere Mengen eines öligen Sulfamids gewonnen. Beim Erhitzen mit kon-

[1]) Ber. 34, 1257.

[2]) Ber. 42, 3617.

zentrierter Salzsäure auf 175° gab das bei 112 -116° schmelzende Sulfamid in guter Ausbeute (90 %) einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{12}. Aus der Fraktion 159—160° des erhaltenen Kohlenwasserstoffes wurde das Normalpropylbenzol durch Ueberführung in die Benzoesäure und das Sulfamid identifiziert."

Das Normalprobylbenzol wurde auch auf einem anderen Wege von *G. Schultz* und *A. Perl*[1]) im Steinkohlenteer nachgewiesen: Die das Normalprobylbenzol enthaltende Oelfraktion (153—157°) der Solventnaphta wurde nitriert und die aus dem Mononitrokörper dargestellten Derivate (Oxalat, Benzoylverbindung u. s. w.) wurden mit den entsprechenden Derivate des synthetisch hergestellten Kohlenwasserstoffes verglichen.

Dieselbe Arbeit behandelt auch die Auffindung der drei Aethyltoluole im Steinkohlenteer: Aus der Fraktion 157—162° der Solventnaphta wurden mittelst fraktionierter Sulfonierung mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure die Hauptmenge des Mesitylens, Pseudocumols und meta — Aethyltoluols zuerst in der Kälte in Sulfosäure verwandelt und durch fraktionierte Krystallisation der Sulfamide die betreffenden Körper getrennt. Das in der Kälte unangegriffene Oel wird mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure in der Wärme bei 50° Cels. behandelt, wobei das ortho — Aethyltoluol in seine Sulfosäure verwandelt wird, während die Hauptmenge des Paraaethyltoluols unangegriffen bleibt.

Daß die sogen. Pseudocumolsulfosäure wie die Mesitylensulfosäure keine einheitlichen Sulfosäuren sind, zeigt sich schon aus dem Ergebnis, daß die aus den erwähnten Sulfosäuren abgespalteten Kohlenwasserstoffe nicht reines Pseudocumol bezw. reines Mesitylen sind, sondern aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestehen.

Aus der festen Sulfosäure gelang es, wie aus dem Vorangehenden zu ersehen ist, neben der Pseudocumolsulfosäure die Sulfosäure des Normalprobylbenzols durch fraktionierte

[1]) Ber. 42, 3613.

Krystallisation zu isolieren. Doch konnte dieses Verfahren bei der flüssigen Mesitylensulfosäure nicht in Betrecht kommen. Es wurde daher ein anderer indirekter Weg eingeschlagen, um die Bestandteile der sogen. Mesitylensulfosäure neben der darin als Hauptprodukt vorhandenen Sulfosäure des Mesitylens nachzuweisen.

Aus der (flüssigen) Mesitylensulfosäure wurde der Kohlenwasserstoff mit überhitztem Wasserdampf abgespalten und nachher einer sorgfältigen frakt. Destillation unterworfen. Da das reine Mesitylen bei 164° siedet und bei dieser Fraktionierung ca. 30% des erhaltenen Oels bedeutend niedriger und ca. ebensoviel höher siedete, so war schon hieraus zu ersehen, daß hier dem Mesitylen noch andere Kohlenwasserstoffe beigemengt sind.

Vorliegende Arbeit erstreckt sich nur auf die Untersuchung der niedriger siedenden Anteile des Oels.

Dem Siedepunkte nach, welcher für das Iso-propylbenzol und die drei Aethyltoluole angegeben sind, war zu vermuten, daß einer oder mehrerer dieser Kohlenwasserstoffe in diesen niedrig siedenden Fraktionen vorhanden sein könnten.

Es ist auch tatsächlich gelungen, neben einigen auf Aethyltoluole hinweisende Derivaten das Iso-Propylbenzol nachzuweisen, wie es aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit näher zu ersehen ist.

Es wurden somit im Steinkohlenteer sämtliche der allgemeinen Formel C_9H_{12} angehörigen aromatischen Bestandteile nachgewiesen, die in der folgenden Tabelle ihrem Siedepunkte nach zusammengestellt sind.

Name	Siedepunkt	Literatur der Auffindung
Isopropylbenzol	152,5—153,5°	Schultz, Szèkely, Ber. 43, 1517
Normalpropylbenzol	158,5°	„ Führer, Perl, Ber. 42 3617 3613
o-Aethyltoluol	158—159°	„ Perl, Ber. 42, 3613
m-Aethyltoluol	158—159°	„ „ „
p-Aethyltoluol	161—162°	„ „ „
Mesitylen	164,5°	Fittig, Wackenroder, Ann. 151, 292
Pseudocumol	169,5°	Beilstein, Kögler, Ann. 137, 317
Hemimellithol	175°	Jacobsen, Ber. 19, 2517

Im Folgenden soll nun eine kurze Zusammenstellung über die bisherige Literatur dieser Bestandteile des Steinkohlenteeröls erfolgen:

Das Isopropylbenzol (Cumol).

Die Auffindung dieses Kohlenwasserstoffes im Steinkohlenteeröl ist im experimentellen Teil dieser Arbeit näher beschrieben.

Das Isopropylbenzol wurde zuerst aus Cuminsäure dargestellt. *Gerhardt* und *Cahours*[1]) destillierten Cuminsäure mit Kalk und erhielten einen Kohlenwasserstoff, den sie Cumen nannten.

Jacobsen[2]) und *R. Meyer*[3]) veränderten dieses Verfahren insofern, als sie Eisenfeilspäne zusetzten.

Die erste genauere Untersuchung über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers rührt von *Mansfield*[4]) her. Er fand darin Benzol, Toluol und noch zwei andere bei 140—145° und bei 170—175° siedende Kohlenwasserstoffe. Diese Siedepunkte stimmten sehr genau mit Gerhardt's und Cahour's Angaben über das vorher erwähnte Cumen und über das von ihnen gleichzeitig in Römisch Camillenöl entdeckten Cymol überein. *Mansfield* nahm daher keinen Anstand, den einen Körper für Cumol und den andern für das nächst höhere Cymol zu erklären, ohne übrigens diese Kohlenwasserstoffe eingehender zu untersuchen.

J. Fritzsche[5]) beobachtete, daß das aus dem Steinkohlenteer hergestellte Cumol nicht mit dem Isopropylbenzol (aus Cuminsäure) identisch ist, sondern aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen besteht.

Beilstein[6]) beobachtete bei der Darstellung des Xylols aus dem Steinkohlenteeröl, daß der bei 141° übergehende

[1]) Ann. 38, 88.
[2]) Ber. 12, 429.
[3]) Ann. 220, 27.
[4]) Ann. 69, 162.
[5]) Jahresber. für Chemie, 1862, 420.
[6]) Ann. 133, 34 (1865).

Anteil, trotzdem er fast reines Xylol ist, bei der Analyse Zahlen lieferte, die eher einer Zusammensetzung des Cumols als der des Xylols entsprachen. Dies muß auch wohl die Ursache gewesen sein, daß einige Chemiker den über 140° siedenden Anteil des Steinkohlenteeröls als identisch mit dem Cumol aus der Cuminsäure betrachtet haben. Doch zeigte es sich, daß dies durch die Verunreinigung mit einem wasserstoffreicheren aliphatischen Kohlenwasserstoff (Nonan) verursacht wurde.

Liebmann[1]) stellte das Cumol, um Sicherheit über seine Konstatierung zu gewinnen, aus Benzalchlorid und Zinkmethyl dar.

Nach der *Friedel-Kraft*'schen Synthese arbeitete *Gustavson*[2]), der die Beobachtung machte, daß bei der Einwirkung von $AlBr_3$ auf eine Mischung von Benzol und Normal- oder Iso-Propylbromid stets Isopropylbenzol entsteht.

Kekulé und *Schrötter*[3]) fanden als Ursache obiger Erscheinung, daß Normalpropylbromid beim Erhitzen mit $AlBr_3$ in Isopropylbromid übergehe.

Nach dem gleichen Prinzip stellt *Silva*[4]) durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Benzol und Propylchlorid oder Isopropylchlorid, Allylchlorid, 2,2 Dichlorpropan, das Cumol dar.

Jacobsen[5]) stellte das Cumol zuerst nach der *Fittig*'schen Synthese aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium dar, indem er Natriumscheiben auf das Isopropyljodid brachte und überschichtete dieses mit einer Lösung von Brombenzol in wasserfreiem Aether.

Nach *Konowalow*[6]) entsteht beim Kochen von Benzol mit Isopropylbromid und $AlCl_3$ nur Isopropylbenzol.

Klages erhielt das Cumol durch Reduktion des Methavinylbenzols $(C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup CH_2\\ \diagdown CH_3\end{matrix})$.

---

[1]) Ber. 13, 46.
[2]) Ber. 11, 1251.
[3]) Ber. 12, 2280.
[4]) Bull. 43, 317.
[5]) Ber. 8, 1260.
[6]) Journ. d. ruß. chem. Gesell. 27, 457.

Widmann[1]) untersucht die Umlagerung des Normalprobylbenzols in Isopropylbenzol und prüft auch die Darstellungsmethoden nach.

Heise[2]) erhitzt das Isopropylbenzol mit $AlCl_3$ auf 100° und erhielt dabei neben C_3H_8 und Benzol das Disopropylbenzol.

Fittig, Schäfer und *König*[3] haben das Verhalten des Normal- und Isopropylbenzol bei der Sulfonierung, Nitrierung und Oxydation verglichen.

Zuletzt sollen noch einige physikalisch-chemische Arbeiten erwähnt werden:

Es prüften *Pisati, Paterno*[4]) das spezifische Gewicht.

Altschul[5]) die kritische Temperatur u. den kritischen Druck.

Landolt und *John*[6]): Dielektrizitätskonstante und das Brechungsvermögen.

Schömock[7]) die elektromagnetische Drehung.

Perkin[8]) die Refraktion und das magnetische Drehungsvermögen.

Wornigen[9]) den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen.

Drude[10]): Dielektrizitätskonstante.

Normalpropylbenzol.

G. Schultz, A. Perl und *J. Führer* haben das Normalpropylbenzol im Steinkohlenteer nachgewiesen (näheres siehe Einleitung S. 8 und 9).

---

[1]) Ber. 24, 439.
[2]) Ann. 270, 159.
[3]) Ann. 149, 324.
[4]) J. 1874, 389.
[5]) Ph. Ch. 11, 590.
[6]) Ph. Ch. 10, 301.
[7]) Ph. Ch. 11, 785.
[8]) Soc. 69, 1241; 77, 275.
[9]) Ph. Ch. 34, 263.
[10]) Ph. Ch. 320, 309.

Fittig, Schäffer und *König*[1]) erhielten das Normalpropylbenzol aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium bei Gegenwart von Aether.

Nach *P. Genvresse*[2]) entstehen aus Benzol, Normalpropylbromid und $AlCl_3$ sowohl Normal- wie auch Isopropylbenzol.

Heise[3]) beobachtete, daß die Bildung des Jsopropylbenzols von der Temperatur abhängig ist, wenn die ganze Reaktion unter 0^0 verläuft, entsteht nur Normalpropylbenzol.

Konowalow[4]) findet bei seinem Versuche, dass aus Benzol, Normalpropylbromid und $AlCl_3$ beim Kühlen unter 0^0 nur Normalpropylbenzol, über 0^0 auch Jsopropylbenzol entsteht.

Paterno und *Spica*[5]) stellten das Normalpropylbenzol aus Benzylchlorid und Zinkaethyl dar.

Wispek und *Zuber*[6]) erhielten es beim Eintröpfeln von 50 gr. Allylchlorid auf ein vorher bereitetes und abgekühltes Gemisch von 150 gr Benzol und 50 gr. $AlCl_3$. Nach *Silva*[7]) entsteht hierbei Jsopropylbenzol.

Anschütz, Romig[8]) haben bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid und Toluol, neben Tetramethylanthracenhydrür und Ditolylaethan das Normalpropylbenzol erhalten.

Klages[9]) erhielt Normalpropylbenzol, indem er zunächst nach der *Grignard*'schen Reaktion aus Benzaldehyd und Jodaethyl Aethylphenylcarbinol darstellte. Das Chlorid des Carbinols wurde durch Erhitzen mit Pyridin und Rohr zerlegt, wobei Propenylbenzol entstand, welches er mit Natrium und Alkohol zu Propylbenzol reduzierte.

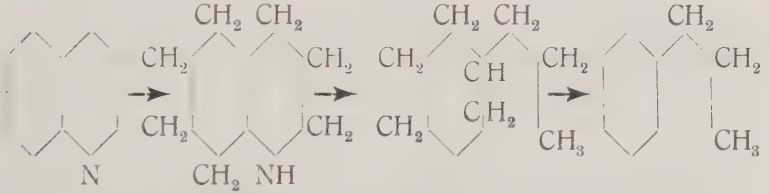
---

[1]) Ann. 149, 324.
[2]) Compt. rend. 116, 1065—67.
[3]) Ber. 24, 768.
[4]) Journ. d. ruß. chem. Gesell. 27, 457.
[5]) Ber. 10, 294.
[6]) Ann. 218, 374.
[7]) Bull. 43, 3810.
[8]) Ber. 18, 662.
[9]) Ber. 36, 621.

Nach *Schukowski* [1]) bildet sich beim Kochen von Allylbromid, Benzol und Zinkstaub Normalpropylbenzol nebenbei entsteht α-β Diphenylpropan.

Bodroux [2]) ließ Trimethylenbromid auf Benzol bei Gegenwart von $Al Cl_3$ einwirken; neben sym. Diphenylpropan entstand in beträchtlicher Menge Prophylbenzol.

Bamberger und Williamson [3]) fanden das Normalpropylbenzol unter den Reduktionsprodukten des Tetrahydrochinolins mit rotem Phosphor und Jodwasserstoff bei 300°. Es entstand zuerst Dekahydrochinolin und daraus Propylhexamethylen. Durch die dehydrierende Wirkung des sich bildenden freien Jods entstand nun Normalpropylbenzol.



Chinolin Dekalhydrochinolin Propylhexamethylen Propylbenzol

Nach den Beobachtungen von *Heise* und *Töhl* [4]) entstehen beim Erwärmen von Normalpropylbenzol mittels $Al Cl_3$ im Salzsäurestrom auf 100° durch Uebertragung der Seitenkette, Benzol und Dipropylbenzole. Nach *Estreicher* [5]) bleibt Normalpropylbenzol beim Kochen mit $Al Cl_3$ in Benzol fast unverändert.

Die Aethyltoluole.

Die drei Aethyltoluole wurden in Steinkohlenteer von *G. Schultz* und *A. Perl* (näheres siehe in der Einleitung S. 9). aufgefunden, wie auch durch einige Derivate in dieser Arbeit nachgewiesen; sie wurden bisher wenig untersucht.

---

[1]) Journ. d. ruß. chem. Gesell. 27, 297.
[2]) Compt. rend. 125, 155 — 157.
[3]) Ber. 27, 1477.
[4]) Ann. 270, 164.
[5]) Ber. 33, 437.

o-Aethyltoluol. *Claus* und *Mann*[1]) erhielten dasselbe nach der *Fittig*'schen Synthese aus o-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium.

m-Aethyltoluol. *Wroblewski*[2]) hatte es aus m-Brom-Aethylbromid und Natrium bei Gegenwart von Aether erhalten. Nach dem gleichen Verfahren stellten auch *Bardow* und *Sellarde*[3]) das m-Aethyltoluol dar.

Ciamician[4]) hat das m-Aethyltoluol bei der Destillation von Abietinsäure mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrom durch Reduktion erhalten.

Durch Reduktion des Aldehydharzes erhielt *Ciamician*[5]) ebenfalls m-Aethyltoluol neben Para-Aethyltoluol.

p-Aethyltoluol. *Klages* und *Keil*[6]) erhielten das Para-Aethyltoluol bei ihrer Arbeit „Ueber das Verhalten der Vinylgruppe bei der Reduktion". Sie stellten aus p-Acetotoluol durch Behandeln mit Natrium und Alkohol unter Druck das 1-Methyl 4-Aethylbenzol dar. Daraus wurde das Chlorid hergestellt, aus dem Chlorid mit Pyridin ein Additionsprodukt, welches mit überschüssigem Pyridin 5 Stunden auf 120° erwärmt in p-Methylvinylbenzol übergeht. Dieses lieferte bei seiner Reduktion p-Aethyltoluol.

Fittig und *Glinzer*[7]) stellten ein Aethyltoluol aus Bromtoluol, Aethyljodid und Natrium dar, ohne auf eine Jsomerie zu achten.

Janasch und *Dickmann*[8]) waren die Ersten, die das p-Aethyltoluol nach der Fittig'schen Synthese aus reinem Parabromtoluol, Bromaethyl und Natrium darstellten, nach dem gleichen Verfahren hatten es *Baysac*[9]) und *Defren*[10]) erhalten.

---

[1]) Ber. 18, 1121.
[2]) Ann. 192, 198.
[3]) Journ. americ. Chem. Soc. 27, 369.
[4]) Ber. 11, 270.
[5]) Monath. 1, 193.
[6]) Ber. 36, 1637.
[7]) Ann. 136, 312.
[8]) Ber. 7, 1513.
[9]) Bull. 13, 889—94.
[10]) Ber. 28, 2649.

Anschütz und *Romig*[1]) liessen Al Cl_3 auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol einwirken und erhielten dabei als Hauptprodukt Ditolylaethan, als Nebenprodukte Tetramethylanthracenhydrür und Paraaethyltoluol.

Georges Darzens[2]) stellt aromatische Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung aromatischer Ketone mittels Nickel dar, z. B.:

das p-Aethyltoluol aus p-Kresylketon.

Zuletzt sei noch die Darstellung von *Anvers* und *Keil*[3]) erwähnt, die das Paraaethyltoluol durch Reduktion der zyklischen Ketone erhielten, welche sie aus Chloroform und Phenol darstellten.

Mesitylen.

Das Mesitylen wurde in Steinkohlenteer von *Fittig* und *Wackenroder*[4]) entdeckt. *Häusler*[5]) findet das Mesitylen im Braunkohlenteer neben Benzol, Toluol und Xylol.

Markownikoff[6]) isolierte das Mesitylen und noch andere Kohlenwasserstoffe aus dem kaukasischen Erdoel.

Pawlewski[7]), *Lachowicz*[8]) fanden das Mesitylen in galizischem Petroleum.

Mabery[9]) entdeckt im amerikanischen Petroleum neben anderen Kohlenwasserstoffen das Mesitylen, Pseudocumol und Cumol.

Engler[10]) trennt die im Erdöl aufgefundenen Kohlenwasserstoffe, das Pseudocumol und Mesitylen mittels ihrer Trinitprodukte.

---

[1]) Ann. 235, 314.
[2]) C. r. de l'Acad. d. sc. 139, 868—70.
[3]) Ber. 36, 1874.
[4]) Ann. 151, 292.
[5]) Ber. 25, 1672.
[6]) Ann. 234, 89.
[7]) Ber. 18, 1915.
[8]) Ann. 220, 197.
[9]) Amreric. chem. Journ. 19, 419—82.
[10]) Ber. 18, 2234.

Synthetisch wurde das Mesitylen zuerst von *Kane*[1]) bei der Einwirkung von Schwefelsöure auf Aceton erhalten.

Jacobsen[2]) stellte es aus Aceton-Phoron, $C_9 H_{14} O$ und Vitrioloel dar.

Fittig und *Schrohe*[3]) erhielten es bei der Destillation einer Lösung von Allylen, $CH_3C : CH$ in konzentrieter Schwefelsäure.

Nach der *Friedl-Kraft*'schen Synthese wurde das Mesitylen, sowohl von den genannten[4]) wie auch von *Ador* und *Rilliet*[5]) beim Behandeln von Toluol mit Chlormethyl und Aluminiumchlorid, neben der vierfachen Menge vom Pseudocumol erhalten.

Sowohl *Warenne*[6]) wie *Orndorff* und *Young*[7]) und *Fittig, Brueckner*[8]) stellten das Mesitylen aus Aceton und Schwefelsäure dar: Man mengt unter Abkühlen 180 g Aceton mit 300 g Schwefelsäure, lässt 24 Stunden lang stehen und destilliert dann im Damfpstrome. *Küstler* und *Stallberg*[9]) arbeiten auch nach demselben Verfahren.

Weiler[10]) hatte das Mesitylen beim Erhitzen von Mesitoyl, oder Benzoyl-Mesitylen mit konzentrierten Mineralsäuren auf 160—180 ° erhalten.

Armstrong[11]) erhielt Mesitylen aus einem Gemenge von Sulfonsäuren; er erhitzte das oelige Gemisch der Sulfonsäuren von Mesitylen und Pseudocumol mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure auf 140-150 °, wobei sich die Mesitylensulfonsäure vollständig spaltete, während die Pseudocumolsulfonsäure bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt wird.

---

[1]) Poggendorf. Ann. 44, 474.
[2]) Ber. 10, 858.
[3]) Ber. 8, 17.
[4]) Ann. chem. (6) 1,461.
[5]) Ber. 12,329.
[6]) Bull. 40, 267.
[7]) Am. chen. Journal. 15, 256.
[8]) Ann. 147, 42.
[9]) Ann. 278, 210.
[10]) Ber. 32, 1908.
[11]) Ber 11, 1697.

Fittig und *Wackenroder* [1]) trennten aus dem Steinkohlenteer erhaltenes Pseudocumol und Mesitylen mittels ihrer Trinitrokörper.

Jacobsen [2]) beschrieb die Darstellung des Mesitylens aus Rohcumol nach folgenden Methoden: I. Durch fraktionierte Zersetzung der Sulfosäure mit konzentrierter Salzsäure, wobei sich zuerst die Mesitylensulfosäure bei 160-165° und die Pseudocumolsulfosäure erst bei 173-175° abspaltet. II. Durch fraktionierte Krystallisation der Sulfamide; das schwerer lösliche Pseudocumolsulfamid krystallisiert zuerst. III. Durch Abpressen der flüssigen Mesitylensulfosäure von der festen Pseudocumolsulfosäure.

Klages und *Allendorff* [3]) erhielten durch Reduktion des Ketons C_6H_4-CO-$C_6H_2(CH_3)_2$ reines Mesitylen und Benzylmesitylen.

Eine Darstellungsmethode für Mesitylen wäre die Darstellung aus dem von *Schultz* [4] hergestellten Pikrat.

Mannich und *Hâncû* [5]) erhielten durch 48-stündiges Erhitzen von Aceton mit Essigsäureanhydrid auf 220-240° Mesithyloxyd.

Law und *Perkin* [6]) behandeln 150 g metall. Calcium mit 2 l Aceton; nach 3—4 Tagen haben sich 200—300 g Mesityloxid gebildet.

Pseudocumol.

J. Fritsche [7]) beobachtete, dass das aus dem Steinkohlenteer hergestellte Cumol durch Pikrinsäure sich in einem mit der Pikrinsäure verbindenden und einem unangegriffenen Teil spaltete; letztere hatte den Siedepunkt bei 164°. Nach-

---

[1]) Ann. 151, 292.
[2]) Ann. 184, 179.
[3]) Ber. 31, 998.
[4]) C. 05 I 1443.
[5]) Ber. 41, 564—75.
[6]) Proc. Chem. Soc. 23, 308.
[7]) Jahresb. f. Chemie 1862, 420.

dem das Pseudocumol schon von *Cahours* [1]) im Holzgeist aufgefunden war, hatten es erst *Beilstein* und *Kögler* [2]) im Steinkohlenteer nachgewiesen.

Warren de la Rue und *Müller* [3]) haben im Erdöl die Gegenwart des Pseudocumols und seiner Homologen nachgewiesen.

Aus Schmieröl erhielten durch Destillation unter Druck *Kraemer* und *Spilker* [4]) einen an Toluol, Xylol, Pseudocumol etc. reichen Teer.

Von *Fittig* und *Ernst* [5]) wurde das Pseudocumol synthetisch aus Bromxylol, Methyljodid und Natrium hergestellt. *Janasch* [6]) stellte es nach dem gleichen Verfahren aus Dibromtoluol, Methyljodid und Natrium dar. *Friedel* und *Kraft* [7]) haben das Pseudocumol aus Toluol, Methychlorid und $AlCl_3$ erhalten. Im übrigen sei auf die beim Mesithylen schon erwähnten Arbeiten verwiesen.

Hemimellithol.

Jacobsen [8]), der das Hemimellithol im Steinkohlenteer entdeckte, beschreibt die Darstellung wie folgt: Man bindet die bei 170—180 ° siedenden Anteile des Teeröls an Schwefelsäure, neutralisiert mit $BaCO_3$ und zerlegt die am schwersten löslichen Anteile des Bariumsalzes durch Na_2CO_3. Die warme Lösung des Natriumsalzes fällt man durch eine ungenügende Menge $BaCl_2$. Schon vorher stellte *Jacobsen* [9]) diesen Kohlenwasserstoff durch Destillation der Jsodurylsäure mit Kalk dar. Auch nach der *Fittig*'schen Synthese hatten es *Jacobsen* und *Deicke* [10]) aus o-o-Dibromxybol, Methyljodid und Natrium erhalten.

---

[1]) Ann. 76, 286.
[2]) Ann. 137, 317.
[3]) Jahresb. 1856, 606.
[4]) Ber. 33 2265—70.
[5]) Ann. 139, 187.
[6]) Ann. 151, 286.
[7]) Ann. chen. (6) I 461.
[8]) Ber. 19, 2517.
[9]) Ber. 15, 1857.
[10]) Ber. 20, 903.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit diente ein — aus der Solventnaphta erhaltenes Präparat das Rohcumol.

Die Solventnaphta ist ein Steinkohlenteerprodukt, welche nach der landläufigen Annahme aus Gemischen von Toluol (wenig) Aethylbenzol, Xylol (Hauptbestandteil) Mesitylen, Pseudocumol und Hemimellithol besteht. Gewöhnlich werden zwei Marken: I und II verkauft; von Solventnaphta I sollen 90 % bis 160°, von Solventnaphta II 90 % bis 175° destillieren. Beide Produkte, welche frei von Basen und Phenolen und mit Schwefelsäure gut gewaschen sein sollen, dienen in chemischen Wäschereien, Lack- und Linoleumfabriken (*M. Weger*, Zeitschrift für angewandte Chemie. 22. 341, (1909) und werden auch viel zur Extraktion von Parfüms aus Blüten verwendet.

O. Jacobsen hat aus 10 Kg eines bei 140—180° destillierenden, etwa der heutigen Solventnaphta II entsprechenden Teeröls durch sorgfältige Reinigung und Fraktionierung 540 ccm = 473 g, ein bei 160—168° siedendes Präparat (Rohcumol) erhalten.

Ein nach der beschriebenen Weise erhaltenes Rohcumol wurde auch zur vorliegenden Arbeit als Ausgangsmaterial verwendet.

I. Verarbeitung des Rohcumols.

Das Rohcumol wurde im wesentlichen nach dem Prinzip von *O. Jacobsen* [1]) und nach den Angaben von *G. Schultz* und *E. Herzfeld* [2]) folgendermassen sulfuriert:

[1]) Ann. 184, 199.
[2]) Ber. 42, 3602, (1909).

Zu 540 ccm. Rohcumol vom Siedepunkt 160—165° wurden unter gutem Rühren allmählich 640° ccm. Schwefelsäure (sp. Gew. 1,84) zugesetzt. Um die Einwirkung zu unterstützen, wurde das Gemisch ca. 3 Stunden unter fortwährendem starken Rühren auf dem Wasserbade von 80—90° erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen bildeten sich zwei Schichten; die obere bestand aus 70 ccm. ungelöstem Kohlenwasserstoff, die untere Schicht aus der schwefelsäure Lösung des Kohlenwasserstoffes. Nach der Trennung der beiden Schichten wurde die letztere unter Abkühlen allmählich mit 210 ccm. Wasser versetzt. Nach 24 stündigem Stehen hatten sich wieder zwei Schichten abgeschieden; die untere fast ungefärbte Schicht bestand aus 437 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,64. Der oberen braunen Schicht wurden noch 120 ccm Wasser zugefügt, worauf nach viertägigem Stehen sich 365 gr rohe Pseudocumolsulfosäure abgeschieden hatte.

Aus dem breiartigen Gemenge der Sulfosäuren wurde durch Absaugen und Auspressen die Pseudocumolsulfosäure von der Mutterlauge befreit; letztere teilte sich nach 48 Stunden in zwei Schichten. Die untere gelbe Schicht bestand aus 84 ccm. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,56; die obere Schicht wog 669 gr. — es war die unkrystallisierbare Mesitylensulfosäure.

Um die Sulfosäure in größeren Mengen zu erhalten, wurde dieses Verfahren öfters wiederholt.

Aus der flüssigen Sulfosäure wurde der Kohlenwasserstoff mit Berücksichtigung der von *G. Schultz* und *E. Herzfeld* gefundenen Bedingungen mittelst überhitztem Wasserdampf abgespalten. Nach dem Trocknen durch Chlorcalcium wurden circa 3 $^1/_2$ Liter des erhaltenen Oels in Anteilen von $^3/_4$ Liter aus einem Rundkolben mit aufgesetzter Hempel'scher Kolonne einer dreimaligen fraktionierter Destillation von 5 zu 5° und nachher die einzelnen Fraktionen wieder einer dreimaligen fraktionierten Destillation unterworfen.

Durch diese Fraktionierung teilte sich das Oel folgendermassen:

Fraktion	bis Grad	Kubikcent.	Vol. %
1. Vorlauf	150°	227	6.5
2. Fraktion	155°	125	3.6
3. „	157°	170	4.8
4. „	159°	127	3.8
5. „	161°	471	13.4
6. „	163°	435	12.4
7. „	165°	393	11.2
8. „	167°	428	12.4
9. „	169°	120	3.4
10. „	171°	212	6.0
11. „	173°	176	5.0
12. „	175°	115	3.3
Rückstand	über 175°	281	8.0
Verlust		220	6.2
	Summe	3500	100.— %

Aus dem dunkelbraun gefärbten Rückstand schied sich durch Ausfrierenlassen 44 g und mittels Pikrinsäure als Pikrat 24 g Naphtalin aus. Der Rückstand wurde nachher mit Wasserdampf destilliert. Das in der Vorlage sich ansammelnde Oel wurde vom Wasser getrennt, getrocknet und gleichfalls fraktioniert; wobei neben niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen eine merkbare Menge von Naphtalin und hochsiedende braungelb gefärbte Oele mit einem Siedepunkt bis über 300°, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte erhalten wurden.

Schon nach dem Verhalten des abgespaltenen Oels bei obiger Fraktionierung war zu vermuten, dass hier den bei 164° siedenden Mesitylen noch andere Kohlenwasserstoffe beigemengt sind. Um darüber eine Aufklärung zu erhalten, wurden die Fraktionen einzeln auf Trinitroprodukte verarbeitet und die dabei erhaltenen Verbindungen miteinander verglichen.

II. Trinitroprodukte aus den einzelnen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe.

1. Fraktion 159—161°.

Zu 125 g einer Nitriersäure bestehend aus 1 Teil Salpetersäure (1.52) und 2 Teil konzentrierter Schwefelsäure wurden 25 g des Oels aus einem Tropftrichter in langsamem Tempo unter stetem raschen Umrühren tropfenweise zugeben, wobei die Temperatur stets unter 20° gehalten war, Nachdem die ganze Menge des Oels hinzugetropft war, wurde das Reaktionsgemisch bei dauerndem Rühren 2 — 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Das erhaltene halbfeste Nitroprodukt wurde von der Nitriersäure getrennt, in heißem Wasser ausgeknetet und mit Sodalösung ausgewaschen; es wog 52 g.

Zum Zwecke der Reinigung wurde der Trinitrokörper mit kochendem Aceton behandelt, wobei es bis auf einen kleinen Anteil in Lösung ging. Bei der Abkühlung schied sich ein Gemenge von Krystallen aus, das zwischen 165—200° schmolz, Aus der rückständien Lösung wurde nach dem Abdampfen des Acetons ein braun gefärbtes Oel erhalten.

Eine fraktionierte Krystallisation des Gemenges aus Alkohol lieferte nach dem folgenden Schema neben einem öligen Rückstand drei Fraktionen der Krystalle:

Nitroprodukt mit kochendem Aceton behandelt

Lösung eingedampft, abgekühlt — wenig ungelöster Teil

Krystall Fp. 165—200° — Lösung, Aceton abdestill.

Aus Alkohol unkrystallisiert — öliger Rückstand

Krystall I Fp. 228—230° — Lösung eingeengt

Krystall II Fp. 148—156° — Lösung eingeengt

Krystall III Fp. 84—88° — Lösung Alkohol abdestill.

öliger Rückstand

2. Fraktion 161—163°

Es wurden 25 g der betreffenden Kohlenwasserstoffe wieder wie vorher angegeben, behandelt und es wurden dabei 38 g Nitrokörper erhalten. Dasselbe teilte sich bei der fraktionierten Krystallisation in 4 Fraktionen, die bei 230°, 186°, 158° und 100° schmolzen.

3. Fraktion 163—165°.

Auf dieselbe Weise wurden 25 g Oel aus dieser Fraktion verarbeitet. Der erhaltene Nitrokörper, ca. 30 g, gab bei der fraktionierten Krystallisation drei Fraktionen; die bei 226°, 168° und 86° schmolzen.

Da sich die angeführten drei Fraktionen bei der Nitrierung ähnlich verhielten, wurden die höheren Fraktionen hervorgenommen.

4. Fraktion 169—170°, 171—173° und 173—175°.

Der Kohlenwasserstoff aus der Fraktion 169—171° lieferte nach derselben Weise wie die vorherigen nitriert, blos eine geringere Menge an festen Nitroprodukten, die sich bei der fraktionierten Krystallisation in eine Fraktion vom Schmelzpunkt 185° und in eine, der bei 162° schmolz, teilte.

Aus den Fraktionen der Kohlenwasserstoffe 171—173° und 173—175° konnte überhaupt kein fester Nitrokörper erhalten werden; sie lieferten bei der Nitrierung schon schmierige, dunkelbraune Produkte.

Zum Vergleich wurden auch die niediger siedenden Fraktionen ebenfalls wie vorher angegeben, nitriert.

5. Fraktion 150—155, 155—157 und 157—159°.

Aus dem Kohlenwasserstoff obiger Fraktionen wurden wieder fesfe Nitroprodukte erhalten. Dieselben teilten sich bei der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol, der Löslichkeit nach in drei Fraktionen: Neben einem sehr schwer löslichen Teil, der bei 218—222° schmolz, wurde eine Fraktion vom Schmelzpunkt 146—154°, eine Hauptfraktion vom Schmelzpunkt 84—90° und als Rückstand ein dickflüssiges Oel erhalten.

Die bei 218—222° schmelzende Fraktion lieferte beim Umkrystallisieren kleine Nadeln, die ihrer Schwerlöslichkeit, Schmelzpunkte (232°) und äußere Form nach dem Trinitromesitylen[1]) entsprachen.

Die Stickstoffbestimmung aus derselben gab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1696 gr; erhalten 25,8 ccm N; bei 729 mm Druck und 16° C.

Berechnet für $C_9H_9(NO_2)_3$ 16,47% N. Gefunden 16,77% N.

Die Fraktion vom Schmelzpunkt 146—154° erwies sich bei den unkrystallirierten im wesentlichen als ein Gemenge von den höher und niedriger schmelzenden Fraktionen.

Die zwischen 84 und 90° schmelzende Fraktion lieferte auch bei wiederholtem Umkrystallisieren, sowohl aus Alkohol wie aus Aether und Aceton ein Krystallgemenge von dünnen, glänzenden Blättern und kleine Nadeln, die sich nicht trennen liessen.

Die Stickstoffbestimmung zeigte, daß dies ein Gemisch von isomeren Trinitrokörper sein mag, von der empyrischen Formel $C_9H_9(NO_2)_3$.

Angewandte Substanz 0,0996 gr; erhalten 15,6 ccm N; bei 729 mm Druck und 16° C.

Berechnet für $C_9H_9(NO_2)_3$ 16,47% N. Gefunden 16,77% N.

Dem niederen Schmelzpunkte und den nebenbei entstandenen Nitroprodukte nach können nur die Trinitroderivate der Aethytoluole des Normal- und Isopropylbenzols in Betracht kommen.

Vergleichungshalber sollen diese Verbindungen näher beschrieben werden:

Von den Aethyltoluol ist nur das Trinitroderivat des p-Aethyltoluols bekannt.

Fittig und *Glinzer*[2]) stellten es durch Nitrierung von p-Aethyltoluol mittels Salpeterschwefelsäure dar und erhielten auch nach sehr langem Kochen eine ölige Beimengung.

[1]) Fittig: Ann. 141, 134; Bodwig J. 1879, 396.

[2]) Ann. 136 und 314.

Jannasch und *Dieckmann*[1]) hatten es auf dieselbe Weise erhalten, nur beobachteten sie, daß man zur Darstellung des Trinitroaethyltoluols am besten von der Dinitroverbindung ausgehe. Nach ihren Angaben krystallisiert es aus Alkohol in kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 92°. Diese Angaben finden auch durch die Arbeit von *G. Schultz* und *B. Redlich*[2]) eine Bestätigung.

Über das Verhalten des Normalpropylbenzols bei der Nitrierung schrieben zuerst *Fittig, Schäffer* und *König*[3]).

Das Trinitronormalpropylbenzol hatten zuerst *G. Schultz* und *J. Führer*[4]) durch Nitrierung des Normalpropylbenzols mittels 4-fache rauchende Schwefelsäure (25 %) Salpetersäure (1,52) dargestellt. Es bildet lange Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 48—49°.

Das Trinitroderivat des Isoproprylbenzols hatten *Fittig, Schäffer* und *König*[5]) aus Cumol und Salpeterschwefelsäure erhalten. Es krystallisiert in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 109°, ist leicht löslich in heißem Alkohol.

Das bei der Nitrierung entstandene bei der frakt. Krystallisation als Rückstand erhaltene Öl, konnte ich leider nicht weiter untersuchen, da es durch einen Unfall (Explosion) vernichtet wurde.

Da, wie aus Obigem zu ersehen ist, die Versuche durch die Tintrokörper zu einem Resultate zu gelangen zu keinem sicheren Ergebnis führten, wurde versucht, mittels der Mononitroprodukte zu einem solchen zu kommen.

III. Mononitroprodukte aus den einzelnen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe.

In Betracht ziehend, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche Seitenketten besitzen, durch Salpetersäure leicht oxydiert werden und daß diese oxydierende Wirkung mit

[1]) Ber. 7 und 1514.
[2]) Diss. München 1911.
[3]) Ann. 149, 328.
[4]) Diss. München 1911.
[5]) Ann. 149, 328.

sinkender Temperatur stark abnimmt; während die niedrige Temperatur die nitrierende Wirkung der Salpetersäure durchaus nicht in dem Maße beeinflußt, wurde für die Nitrierung die für das o-Xylol angegebene Methode[1]) als die zweckentsprechendste gehalten. Die nachherfolgenden Versuche wurden alle nach dieser Methode ausgeführt.

1. Fraktion 150—155°.

Zu 50 gr des Öls wurde eine Nitriersäure, bestehend aus 50 gr Salpetersäure (1,42) und 100 gr Schwefelsäure (1,84) unter stetem raschen Umrühren in möglichst langsamen Tempo zugetröpfelt, wobei die Temperatur durch Eis-Kochsalzmischung stets unter 0° gehalten war. Das Rühren wurde nachher noch 2—3 Std. fortgesetzt, wobei die Temperatur der Kältemischung auf 5—8° stieg. Das Reaktionsgemisch wurde dann bis zum anderen Tag sich selbst überlassen.

Das gebildete ölige Nitroprodukt wurde im Scheidetrichter von der Nitriersäure getrennt und nach dem Waschen mit Wasser und Soda mit Wasserdampf übergetrieben.

Das erhaltene Nitroprodukt siedet bei 30 mm Vacuum zwischen 75 und 155°. Es konnte in drei Fraktionen geteilt werden: in einen Vorlauf bis 145°, eine Hauptfraktion bis 150° und einen Nachlauf bis 155°.

2. Fraktion 155—157°, 157—159° und 159—161°.

Ähnlich wie die vorher beschriebene verhielten sich bei der Nitrierung auch die oben angezeigten Fraktionen, nur daß hier bei der Fraktionierung der erhaltenen Nitroprodukte die Menge der bei 145—150° siedender Fraktion geringer war und der Nachlauf bis 160° siedete.

3. Fraktion 161—163°, 163—165° und 165—167°.

Diese höher siedenden Fraktionen auf dieselbe Weise behandelt, lieferten Nitroprodukte, dessen größter Teil bei 32—30 mm Vacuum zwischen 150 und 160° und die Nachlaufe bis 170° und noch höher siedeten, aus letztern schieden sich nach längerem Stehen Krystalle in Form von langen

[1]) E. Nölting und S. Forel. Ber. 18, 2670.

Nadeln aus. Diese Krystalle sind wahrscheinlich das Mononitromesithylen.

4. Nitroprodukte der Fraktionen 150—155°, 155—157°, 157—159° und 159—161°

zeigten sich bei der Wasserdampfdestillation bedeutend leichter flüchtig, als die aus den Fraktionen 161—163°, 163—165° und 165—167° erhaltenen und lieferten bei weitergehender Nitrierung verhältnismäßig größere Mengen vom dem auf Seite 26 beschriebenen niedrig schmelzenden Trinitroprodukte, als die letzteren.

Aus dieser Erscheinung folgt, daß die Mononitroprodukte der Fraktionen 150—155°, 155—157°, 157—159° und 159—161° neben dem Mononitromesitylen größere Mengen von Nitroprodukten der gesuchten Kohlenwasserstoffe enthalten, als die der Fraktionen 161—163°, 163—165°, 165—167° entsprechenden.

Um weitere Versuche ausführen zu können, wurden sämtliche zwischen 145 und 150° siedenden Fraktionen der Mononitroprodukte vereinigt und einer nochmaligen Destillation im Vacuum unterworfen.

Der größte Teil des Öls siedete bei 16—15 mm Vacuum zwischen 130 und 133° und bei gewöhnlichem Druck zwischen 240 und 245°.

Daß hier ein öliges und nicht ein festes Nitroprodukt entstanden ist, bestätigt die Vermutung, daß dem Mesitylen andere, schon durch die Trinitroderivate angezeigte Kohlenwasserstoffe beigemengt sind, da das Mononitromesitylen ein krystallinischer, fester Körper ist, der bei 41—42°, nach anderen Angaben bei 44°, schmilzt[1]).

Diesen äußeren Zeichen nach ist auch die Möglichkeit für das Vorhandensein der Mononitroprodukte der Xylole und Aethylbenzols gegeben.

---

[1]) Fittig, Storer. Ann. 147, 1; Wickel, Journ. d. Chemie 1884, 464; 1885, 774; Biedermann Ledoux Ber. 8, 58.

In der folgenden Tabelle sind die bekannten, bei normaler Temperatur flüssigen Mononitroprodukte der obengenannten Kohlenwasserstoffe zussmmengestellt.

Name	Siedepunkt	Literatur
3-Nitro-o-Xylol	250°	Nölting, Forel. Ber. 18, 2670
4-Nitro-o-Xylol	258°	Jacobsen. Ber. 17, 160
4-Nitro-m-Xylol	237—239°	Tawildarow Z. 1870, 418.
2-Nitro-p-Xylol	238,5—239°	Nölting, Forel. Ber. 18, 2680
o-Nitroaethylbenzol	227—228°	Beilstein, Kühlberg, Ann. 156, 206
m-Nitroaethylbenzol	242—243°	Béhal, Choay. Bl. [3] 11, 211
p-Nitroaethylbenzol	245—246°	Beilstein, Kühlberg. Ann. 156, 206
Nitro-o-Aethyltoluol	—	Claus, Pieszzek. Ber. 19, 3090
Nitro-p-Aethyltoluol	—	B. Redlich, Dissert. München 1911
Nitronormalpropylbenzol	246—248°	J. Führer, Dissert. München 1911
Nitroisopropylbenzol	—	Pospechow, Journ. d. ruß. chem. Gesell. 18, 52

Die Stickstoffbestimmung aus dem erhaltenen öligen Nitroprodukte zeigte jedoch, daß hier die Möglichkeit für die Nitroprodukte der Xylole und des Aethylbenzols ausgeschlossen sei, da es Zahlen lieferte, die nur der allgemeinen Form $C_9H_{11}NO_2$ zukommen können.

Angewandte Substanz 0,3278 gr; erhalten 25 ccm N bei 719 mm Druck und 21° C.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$ 8,48% N. Gefunden 8,20% N.

Um zu entscheiden, welche der bisher möglichen Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, wurden mit diesem Mononitroprodukt folgende Versuche ausgeführt:

IV. Nitrierung des Mononitroproduktes.

20 gr des Öls wurden nach der auf Seite 24 ausführlich beschriebenen Methode in die Trinitroverbindung übergeführt. Es wurde ein festes Produkt erhalten, welches sich bei der frakt. Krystallisation aus Alkohol gleich dem Trinitroprodukt auf Seite 24 zeigte; nur daß hier die Menge an Trinitromesitylen geringer war.

Aus dem als Rückstand erhaltenen Öl schieden sich bei längerem Stehen sternförmig verwachsene Krystalle aus, die

von dem anhaftenden Öle sehr schwer zu befreien waren, sich in Alkohol äußerst leicht lösten, sie fielen beim Abdampfen des Lösungsmittel aber wieder ölig aus.

Es wurde versucht, dieses Öl durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit einem Überschuß an Nitriersäure in die feste Form zu überführen, jedoch blieb es trotz dreitägigem Erhitzens unverändert.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1698 gr; erhalten 24,6 ccm N bei 740 mm Druck und 18° C.

Berechnet für $C_9H_9(NO_2)_3$ 16,47 % N. Gefunden 16,12 % N.

V. Reduktion des Mononitroproduktes.

Die Darstellung der Base aus der Mononitroverbindung erfolgte analog der Darstellung des Anilins aus dem Nitrobenzol, nur daß hier, um eine vollständige Reduktion zu sichern, ein größerer Überschuß an Salzsäure angewandt wurde.

In einem Rundkolben mit langem Halse wurden zu 50 gr der Mononitroverbindung 180 gr granuliertes Zinn gegeben und allmählich unter tüchtigem Schütteln, 500 ccm konzentrierte Sälzsäure zugesetzt. Nach Zugabe der ganzen Menge der Salzsäure wurde das Gemisch noch auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde dabei die in konzentrierter Salzsäure unlösliche salzsäure-Amidoverbindung erhalten. Zur Abscheidung der freien Base wurde das erhaltene Produkt zuerst durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht, die noch warme Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt und das freie Amin aus demselben Kolben mit Wasserdampf übergetrieben.

Das überdestillierte Amin wurde mit Kochsalz ausgesalzen, ausgeäthert, mit festem Kali getrocknet und destilliert. Die freie Base bildete ein hellgelbes Öl, welches sich am Lichte rasch dunkel färbt, aromatisch-basischen Geruch besaß und zwischen 223—230° siedete.

Nach dem bisherigen lag die Vermutung nahe, dass in der erhaltenen Base die Amine der Aethyltoluole des Normal- und Jsopropylbenzols und des Mesitylens vorhanden sein könnten. Zum Zwecke einer nähern Indentifizierung wurde die Base in das Oxalat, in die Acetyl- und Benzoylverbindung übergeführt.

Ueber die betreffenden Verbindungen ist bisher folgendes bekannt:

Das Amion-o-Acthyltoluol hat *Benz* [1]) durch 8-stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen o-Toluidin, Alkohol und $ZnCl_2$ auf 270° erhalten. Er hat das erhaltene Amin fraktioniert und den bei 220—250° siedenden Teil an Oxalsäure gebunden. Aus der Oxalsäureverbindung erhielt er das reine Amin, das bei 229—230° siedet. Das aus dieser Base erhaltene Oxalat beschreibt er als eine blätterige Substanz, die im kalten Wasser wenig, in Alkohol und Aether schwer löslich ist. *Benz* hat auch die Acetylverbindung des Amino-o-Aethyltoluols dargestellt, dasselbe bildet lange, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 105—105,5°, ist sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht im Alkohol und Benzol.

Amino-p-Aethyltoluol erhielten *G. Schultz* und *B. Redlich* [2]) durch Reduktion des Nitro-p-Aethyltoluols, es hatte den Siedepunkt bei 226—288°. Sie hatten das Oxalal, wie auch die Acetyl- und Benzoylverbindung desselben dargestellt. Nach ihren Angaben krystallisiert das Oxalat (aus Alkohol) in feinen Nadeln, ist wenig löslich im kaltem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether.

Die Acetylverbindung bildet gleichfalls (aus Alkohol) Nadeln, vom Schmelzpunkt 106—107°, ist in Alkohol leicht, in Wasser und in Ligroin schwer löslich.

Die Benzoylverbindung schmilzt bei 172—173° und ist in Alkohol leicht löslich.

Das o-Aminonormalpropylbenzol hatten *Piccinuci* und

---

[1]) Ber. 15, 1650.

[2]) Diss. München 1911.

Camozi[1]) aus Dihydro-2-Methylindol durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° erhalten. Sie stellten aus demselben die Acetylverbindung dar, die den Schmelzpunkt bei 104—105° hatte.

Auch *J. Gottlieb*[2]) stellte das o-Amidonormalpropylbenzol aus o-Propylbenzamid mit Natriumhypobromid dar. Die aus dieser Base erhaltene nadelförmige Benzoylverbindung schmolz bei 118—119°. Dasselbe fanden über diese Verbindung auch *G. Schultz* und *A. Perl*[3]).

Das Aminonormalpropylbenzol wurde von *Louis*[4]) und *Francksen*[5]) durch Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Molekülen Anilin und Propylalkohol mit überschüssigem $ZnJl_2$ auf 280° erhalten. Sie erhielten beide die Paraverbindung, die Base wurde durch ihr schwerlösliches Sulfat gereinigt; es siedet bei 224—226°.

Louis hatte auch das Oxalat und die Benzoylverbindung des p-Aminonormalpropylbenzols dargestellt. Das erstere beschreibt er als ein wasserfreies Salz von körnig krystallinischer Struktur, welches in kaltem Wasser und Aether wenig, in heißem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist; das letztere als glasglänzende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 87°, die sich in warmem Aether und Alkohol sehr leicht lösen.

G. Schultz und *A. Perl*[6]) hatten dieselben Verbindungen aus dem durch Reduktion des Normalpropylbenzols erhaltenen Amin dargestellt. Sie fanden, daß das Oxalat des Aminonormalpropylbenzols (aus Wasser) in Nadeln vom Schmelzpunkt 145° krystallisierte; die Benzoylverbindung bildete lange Nadeln vom Schmelzpunkt 115°.

Kurz nachher hatten *G. Schultz* und *J. Führer*[7]) auf dieselbe Weise diese Verbindungen erhalten. Das o-Aminoiso-

[1]) Gazz. 28. II. 95.
[2]) Ber. 32, 962.
[3]) Ber. 42, 3613, (1909).
[4]) Ber. 16, 105.
[5]) Ber. 17, 1221.
[6]) Ber. 42, 3613 (1909).
[7]) Diss. München 1911.

propylbenzol ist schon von *Cahours* [1]) gewonnen worden, durch Destillation von aminocuminsäurem Barium mit Aetzbaryt. Der Entdecker kennzeichnet nur das Platindoppelsalz seiner Base.

Später hat *Fileti* [5]) diese Verbindung auf dieselbe Weise dargestellt, doch auch er macht keine näheren Angaben über die Eigenschaften des Körpers.

Nicholson [3]) erhielt durch Reduktion des Nitrocumols (aus Cuminsäure) eine Base, die er als Cumidin bezeichnet. Die Reinigung des Reaktionsproduktes wurde durch Überführung desselben in das Oxalat und Umkrystallisieren des letzteren bewerkstelligt. Den Siedepunkt seiner Base gibt Nicholson mit 225° an.

Als p-Amidoisopropylbenzol hat *Louis* [4]) eine Base beschrieben, die er durch Einwirkung von Isopropylalkohol und Chlorzink auf Anilin gewann. Diese Base siedet nach seiner Angabe bei 216—215°. Aus dieser Base hat er ein Oxalat erhalten, das sich aus heißem Wasser als eine körnig-krystallinische Substanz abscheidet. Eine krystallisierende Acetylverbindung konnte er nicht erhalten, dagegen hat er eine Benzoylverbindung der Base dargestellt, die in glasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 114—115° krystallisierte und in warmem Alkohol und Aether reichlich löslich ist.

Constam und *Goldschmidt* [5]) prüften die letztgenannten Arbeiten nach und fanden, daß die Base aus Chlorzinkanilin und Isopropylalkohol mit derjenigen aus Nitrocumol erhaltenen identisch ist. Sie trennten die Base durch das Oxalat in das Para- und Ortho-Cumidin und hatten für das erstere den Schmelzpunkt bei 225°, für das letztere bei 213,5—214,5° festgestellt.

---

[1]) Ann. 107, 19.
[2]) Gazz. 13,378; Ber. 16, 2938.
[3]) Ann. Chem. Pharmacie 65, 58.
[4]) Ber. 16 und 111.
[5]) Ber. 21, 1158.

Sowohl aus der aus Isopropylalkohol, Anilin und Chlorzink wie aus der aus dem Nitrocumol erhaltenen Base stellten sie das Oxalat und die Acetylverbindung des p-Amidoisopropylbenzols dar. Das Oxalat krystallisierte in glänzend blätterigen Krystallen, schmilzt bei 159° und enthält zwei Moleküle Krystallwasser. Das Acethylderivat bildet weiße, silberglänzende Krystallschuppen vom Schmelzpunkt 102,5°.

Constam und *Goldschmidt* erhielten das ortho-Amidoisopropylbenzol auch beim Erhitzen vom Amidocuminsäure und Natronkalk. Das erhaltene Produkt reinigten sie durch sein salzsaures Salz. Die reine Base siedet bei 213—214,5°. Das Oxalat des ortho-Cumidins bildet farblose, lange prismatische Krystalle, die bei 173° schmolzen. Es ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als das Oxalat der Paraverbindung und enthält im Gegensatz zu diesem nur ein Molekül Krystallwasser. Das Acetyl-o-Cumidin krystallisiert aus Wasser in büschelförmig gruppierten Nadeln und schmilzt bei 72°.

Das Mesidin hatten *Fittig* und *Storer*[1]) durch Reduktion von Nitromesitylen erhalten; die rohe Base wurde durch ihr salzsaures Salz gereinigt. Aus der gereinigten Base stellten sie das Oxalat dar, dasselbe krystallisiert in glänzenden Blättchen, die sich aus Wasser nicht unzersetzt umkrystallisieren liessen.

Hofmann[2]) erhielt das Mesidin beim Erhitzen von Trimethylanilinjodid in Rohr auf 335°:

$$C_6H_5N(CH_3)_3J = C_6H_2 \overset{(CH_3)_3}{\overset{/\!/}{-}} NH_2HJ$$

Eisenberg[3]) beschreibt in seiner Arbeit „Über Mesidin" sein Rohmaterial (welches ihm von C. A. Martius zur Verfügung gestellt wurde) als ein Produkt der Einwirkung von salzsaurem Xylidin auf Methylalkohol, welcher 24 Stunden bei 20 Atmosphärendruck auf 250° erhitzt wurde. Das Rohprodukt hatte er durch das salzsäure Salz gereinigt. Die reine Base siedet nach seinen Angaben bei 225—227°.

---

[1]) Ann. 147, 2.

[2]) Ber. 5, 715.

[3]) Ber. 15, 1012.

Mesidin entsteht auch beim Erhitzen von Anilin, sowie auch von salzsauren ortho- oder para-Toloudin mit Methylalkohol unter Druck, wie dies *Limpach*[1]) durch die Formylverbindung nachgewiesen hat.

Nach *Ladenburg*[2]) siedet das Mesidin bei 229—230°. Er stellte auch die Acetylverbindung dar, dasselbe krystallisierte aus Alkohol in breiten Prismen vom Schmelzpunkt 216—217°, im heißen ist es leicht, im kalten dagegen wenig löslich und fast unlöslich in Wasser, sublimiert unzersetzt in Nadeln.

Nach *Biedermann* und *Ledoux*[3]) siedet das Mesidin bei 227°. Die Acetylverbindung desselben krystallisiert in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 216°.

Das Acetylmesidin wurde auch von *Feith* und *Davies*[4]) durch sechsstündiges Erhitzen von Methyl-Mesitylketon ($CH_3COC_6H_2[CH_3]_3$) mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 160° erhalten.

VI. Oxalat der Base.

Bevor die erhaltene Base in das Oxalat übergefürt wurde, ist sie einer Fraktionierung unterworfen worden. Sie teilte sich dabei in drei Fraktionen: Fraktion I bis 225°, Fraktion II bis 228° und Fraktion III bis 230°.

Fraktion I der Base wurde mit einer kaltgesättigten Lösung der berechneten Menge Oxalsäure versetzt, wobei sie sofort erstarrte. Das in Wasser schwer lösliche Oxalat wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert und schmolz nachher bei 141—149°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren desselben aus viel kochendem Wasser gelang es eine Fraktion von rhombischen Krystallen zu erhalten, dessen konstanter Schmelzpunkt 159° mit denjenigen des Oxalats des p-Aminoisopropylbenzols übereinstimmen[5]).

---

[1]) Ber. 21, 641.
[2]) Ann. 179, 172.
[3]) Ber. 8, 58.
[4]) Ber. 24, 3546.
[5]) Ber. 16, 111 und 21, 1158.

Nach dem Einengen der rückständigen Lösung wurde ein leichter, löslicher Anteil erhalten in glänzenden Prismen, die bei 172° ihren Schmelzpunkt hatten und demnach dem Oxalat des c-Aminoisopropylbenzols entsprachen [1]).

VII. Acetylverbindung der Base.

Fraktion I der Base wurde mit Essigsäureanhydrid auch in das Acetylderivat übergeführt. Bei der frakt. Krystallisation desselben aus verdünntem Alkohol wurden 3 Fraktionen erhalten: ein schwerlöslicher in breiten Prismen krystallisierender Anteil, der in feinen Nadeln sublimierte, bei 216—217° schmolz, und demnach das Acetylmesidin sein mag [2]) (vergl. Seite 36) ein leichter löslicher, bei 156—162° schmelzender und zuletzt ein sehr leicht löslicher Anteil, der nochmals umkrystalliert in büschelförmig gruppierten Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 102° krystallisierte und daher als Acetyl-p-Cumidin bezeichnet werden kann [3]). Dieselben Krystalle wurden auch aus der abgespalteten Base des obigen Oxalats erhalten und zwar wurde zu diesem Zwecke das dem p-Aminoisopropylbenzol entsprechende Oxalat durch Kochen mit Natronlauge zerlegt, das freigewordene Amin mit Wasserdampf übergetrieben und dem wässerigen Destillate durch Aether entzogen.

Die Stickstoffbestimmung aus obiger Acetylverbindung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,1356 gr; erhalten 9,8 ccm N bei 706 mm Druck und 16° C.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$ 7,90 % N. Gefunden 7,77 % N.

VIII. Benzoylverbindung der Base.

Aus der Fraktion II wurde nach der Schotten-Baumannschen Reaktion mittels Benzoylchlorid und Natronlauge das Benzoylderivat dargestellt. Es wurde dabei ein weißer krystallinischer Niederschlag erhalten, der, der frakt. Krystallisa-

[1]) Ber. 21, 1162.
[2]) Ladenburg. Ann. 179, 172.
[3]) Constam und Goldschmidt. Ber. 21, 1159.

tion unterworfen, neben einem leichter löslichen Anteil, einen schwer löslichen gab. Letzterer schmolz bei 156—161° und lieferte nochmals umkrystallisiert lange glänzende Prismen vom Schmelzpunkte des Benzoylamido-p-Aethyltoluol 170—172° (vergl. Seite 32).

Die Stickstoffbestimmung desselben lieferte folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1462 gr; erhalten 7,5 ccm N bei 729 mm Druck und 16° C.

Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$ 5,85% N. Gefunden 5,69% N.

IX. Oxydation des Mononitroproduktes.

Um weitere Beweise zu liefern, wurde versucht das Mononitroprodukt zu oxydieren.

Versuch 1.

5 gr des Öls wurden in einen $^1/_2$ l fassenden Rundkolben in Eisessig gelöst und dazu aus einem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 18 gr Chromsäure (CrO_3) in 80 gr Eisessig hinzugefügt; das Reaktionsgemisch wurde 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt.

Nach dem Abdestillieren des überschüßigen Eisessigs wurde der Rückstand in überschüßiges Wasser gegossen. Es schied sich sogar nach langem Stehen keine Spur von einer Säure aus.

Versuch 2.

Obiger Versuch wurde mit denselben Mengen wiederholt mit dem Unterschied, daß das Reaktionsgemisch nur 3 Stunden an dem Rückflußkühler erhitzt wurde. Nachdem der größte Teil der Essigsäure abdestilliert wurde, schied sich beim Ausgiessen des rückständigen Gemisches in Wasser eine sehr geringe Menge eines feinpulverigen Körpers aus, dessen Quantität zu einer weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

Versuch 3.

Diesesmal wurden 5 gr in Eisessig gelösten Öls eine Lösung von 18 gr Kaliumpermanganat in Eisessig tropfenweise zugefügt. Nach dreitägigem Erhitzen auf dem Wasser-

bade mit aufgesetztem Kühler, schlug die intensiv rote Farbe des Reaktionsgemisches als Zeichen der beendigten Reaktion in eine blaßrote um. Auch auf diesem Wege konnte keine merkbare Menge einer Säure erhalten werden.

Versuch 4.

Ebensowenig führte die nur mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung auf dieselbe Weise ausgeführte Oxydation zu einem Resultat,

Versuch 5.

Da die verdünnte Salpetersäure im allgemeinen weniger kräftig oxydierend, als die vorher angewandten Benzolkohlenwasserstoffe einwirkt, wurde die Oxydation mit Salpetersäure versucht.

Im Anfang wirkte das durch Siedeverzug plötzlich stürmisch eintretende Sieden des Reaktionsgemisches störend; doch die Anwendung eines gläsernen Siederöhrchens beseitigte diesen Übelstand.

10 gr des Öls wurden am Rückflußkühler mit einem Gemisch von 30 gr konzen. Salpetersäure (1,48) und 45 gr Wasser erhitzt. Nach sechstägigem Kochen war der größte Teil des Öls in ein schwerlösliches Produkt verwandelt. Nachdem die stark saure Flüssigkeit abgegossen war, wurde der feste Körper mit Wasser ausgewaschen und nachher in verdünnter Natronlauge gelöst. Aus dieser Lösung fiel er bei Zugabe von verdünnter Salzsäure wieder als ein flockiger Niederschlag aus.

Bei wiederholter fraktionierter Kystallisation aus verdünntem Alkohol wurde eine bei 186—210° schmelzende Säuregemenge (wahrscheinlich die Nitromesitylen [1]) und Nitrotoluylsäuren [2]) und eine schwerer lösliche schwachgelb gefärbte Säure erhalten, die den Schmelzpunkt bei 236—238° hatte. Sie konnte nicht in Form von deutlichen Krystallen erhalten werden. Der hohe Schmelzpunkt und das Resultat

[1]) Fittig, Ann. 141, 149.

[2]) Jakobsen Ber. 16. 1957 Ber. 14, 2353; Beilstein, Ann. 144, 168.

der Stickstoffbestimmung liessen auf die p-Nitrobenzoesäure[1]) schliessen.

Die Stickstoffbestimmung der Säure gab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1242 gr.; erhalten 9,3 ccm. N. bei 222 mm Druck und 16° C.

Berechnet für $C_7 H_5 NO_4$ 8,38% N. Gefunden 8,24% N.

X. Oxydation der Kohlenwasserstoffe aus Fraktion 150—155°.

Da es gelungen war, aus dem Mononitroprodukt durch Oxydation die p-Nitrobenzoesäure zu erhalten, so mußte die entsprechende Fraktion der Kohlenwasserstoffe oxydiert die Benzoesäure liefern.

Nun wurden bei diesem Versuche 20 gr. des Öls aus obiger Fraktion mit einem Gemisch von 150 gr. Wasser und 100 gr. konzentrierter Salpetersäure (1,48) 24 Stunden an dem Rückflußkühler erhitzt. Das entstandene Oxydationsprodukt wurde von der stark sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser versetzt und zunächst mit Wasserdampf destilliert.

In der Vorlage sammelte sich neben einigen stark nach Bittermandelöl riechenden Öltropfen eine milchig trübe Flüssigkeit an. Nach dem Aussalzen wurde das Öl durch Aether entzogen und die mit kohlensaurem Natron versetzte alkalische Flüssigkeit bis auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft und filtriert. Aus dem gelblichen Filtrat schied sich beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure ein weißer flockiger Körper aus, der sich beim Erhitzen auflöste und bei langsamen Erkalten zum Teil in langen glänzenden Nadeln, teils pulverig wieder ausschied. Eine Schmelzpunktbestimmung zeigte schon, daß dies kein einheitlicher Körper sein konnte, da er schon bei 65° zu schmelzen anfing und erst bei 75° vollständig geschmolzen war.

Durch Auslösen und Umkrystallisieren der nadelartigen Krystalle wurde ein Produkt erhalten, welches den Schmelz-

[1]) Widmauu Ann. 193, 226.

punkt 100—102° zeigte, und demnach der ortho-Toluylsäure [1]) am nächsten käme.

Bei einem Versuch, das Gemenge durch die Calciumsalze zu trennen, wurde ein schwer löslicher in kurzen derben Nadeln krystallisierender Anteil des Salzes erhalten, dessen abgespaltene Säure den Schmelzpunkt der m-Nitrobenzoesäure zeigte; sie schmolz bei 141°.

Auch aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teil des Oxydationsproduktes konnte diese Säure isoliert werden. Zu diesem Zwecke wurde das Gemenge mit viel Wasser aufgekocht, wobei der größte Teil in Lösung ging und ein Teil sich als Öl an den Boden des Gefässes ansammelte. Aus diesem Öl wurde durch Lösen in heißem Wasser und wiederholtem Umkrystallisieren mit Beihilfe von Tierkohle die obenbeschriebene Säure ebenfalls erhalten. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

angewandte Substanz 0,1014 gr.; abgelesen 7,8 ccm. N.
bei 720 mm Druck, 15° C.

Berechnet für $C_7H_5NO_4$ 8,38 % N. Gefunden 8,48 % N.

Aus dem leichter löslichen Anteil der Calciumsalze wurde keine einheitliche Säure erhalten und so konnte auch hier kein genauer Nachweis einer Säure erzielt werden.

Das Gemenge schmolz schon bei 68—75°. Eine kleine Menge trocken erhitzt sublimierte und erzeugte die der Benzoesäure charakteristischen, zum Husten reizende Dämpfe, eine andere Probe mit Aethylalkohol und Schwefelsäure erhitzt, gab eine dem Benzoesäure-Aethylester ähnlich riechenden Ester.

Da es bekannt ist, daß der Schmelzpunkt der Benzoesäure schon bei geringen Beimengungen von Nitrosäuren sehr herabgedrückt wird [3]) und hier die Anwesenheit derselben bewiesen war, wurde das Säuregemisch, um es von der Nitrosäure vollständig zu befreien, in konz. ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff reduziert. Doch auch dies

[1]) Fittig und Bieber, Ann. 156, 242.
[2]) Widmann, Ann. 193, 212.
[3]) Beilstein, Reichenbach, Ann. 132, 319.

führte zu keinem Ziel; es blieb noch immer ein Säuregemisch zurück, denn es zeigte bei verschiedenen Krystallisationen keinen übereinstimmenden Schmelzpunkt.

Aus dem Vorangehenden ist zu schließen, daß hier das Vorhandensein eines Gemenges der Benzoesäure mit den Toluylsäuren und eventuell der Mesitylensäure sehr wahrscheinlich ist; diese Annahme fand insoweit eine Bestätigung, als bei fortgesetzter Oxydation mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben einem in Wasser leicht löslichen Anteil, der schon bei 120° zu schmelzen anfing, ein sehr schwer löslicher, pulverig ausfallender und in Chloroform unlöslicher erhalten wurde, der erst über 270° schmolz. Beide Anteile zeigten sich sublimierbar. Zu weiterem Versuche reichte die erhaltene Menge nicht mehr aus.

Wenn auch die Benzoesäure wegen der anscheinend großen Zahl der bei der Oxydation gleichzeitig gebildeten Säuren, die eine vollständige Trennung sehr erschwerten, in einer zur Identifizierung geeigneten Form nicht erhalten werden konnte, ist ihre Gegenwart einerseits durch die erhaltene m-Nitrobenzoesäure, anderseits durch einige, die Benzoesäure charakterisierenden Eigenschaften eines mit Wasserdampf flüchtigen Anteils der Oxydationsprodukte für sehr wahrscheinlich anzunehmen.

XI. Sulfamid aus der Frakt. 150—155° der Kohlenwasserstoffe.

10 g des Öles wurden in einem Gemisch von 15 g konz. Schwefelsäure und 5 g rauchender Schwefelsäure (25%) versetzt, wobei sich das Gemisch mäßig erwärmte und nachher unter öfterem Umschwänken des Reaktionsgemisches 6 Stunden am Wasserbade erhitzt. Es wurde dabei die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs aufgenommen. Zu der schwefelsauren Lösung des Kohlenwasserstoffes wurden ca. 5 ccm Wasser gesetzt, nach 4 Tagen trennte sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten, in eine fast ungefärbte untere Schicht, die aus Schwefelsäure bestand, und in eine schwarzbraune obere Schicht, welche die Sulfosäure darstellte.

Nach dem Trennen im Scheidetrichter wurde die Sulfosäure mit Wasser verdünnt (wobei sich auch nach Stehen keine feste Verbindung ausschied) und, mit Bariumcarbonat neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung der Bariumsalze eingeengt. Das Bariumsalz wurde in einem leichter und einem schwerer löslichen Anteil getrennt. Aus beiden Anteilen wurde das Bariumsalz in das Natriumsalz verwandelt. Aus dem auf Thonteller getrockneten Natriumsalze der Sulfosäuren wurden die Sulfochloride und aus diesem die Sulfamide hergestellt.

Aus dem leichter löslichen Salz wurde ein Sulfamid erhalten, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol kleine glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 96—98° lieferte, die demnach annähernd den o-Jsopropylsulfamid entsprachen [1]).

Das schwerer lösliche Salz gab ein Gemenge der Sulfamide vom Schmelzpunkt 132—141°.

Die Stickstoffbestimmung aus dem bei 96—98° schmelzenden Sulfamid gab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1228 gr.; erhalten 8,3 ccm. N.
bei 718 mm Druck, 21° C.

Berechnet für $C_9 H_{11} SO_2NH_2$ 7,03 % N. Gefunden 7,23 % N.

Daß keine bedeutende Menge der Paraverbindung erhalten wurde, ist durch die Annahme von *Claus* und *Tonn* [2]) zu erklären, daß die anfangs gebildete p-Säure in die o-Säure umgewandelt wird.

XII. Sulfamid aus der Fraktion 159—161° der Kohlenwasserstoffe.

Zu einem Vergleich mit dem vorangehenden wurden 10 gr. des Oels auf dieselbe Weise, wie es früher beschrieben, in das Sulfamid verwandelt. Es wurde dabei ein öliges Produkt erhalten, aus welchem sich bei längerem Stehen ein Teil in Form von dünnen Blättern krystallinisch ausschied. Das rückständige ölige Sulfamid konnte nicht in fester Form

[1]) Claus und Tonn, Ber. 18, 1241. Becke Ber. 23, 3195.
[2]) Ber. 18, 1239.

erhalten werden und zeigte sich durch diese Eigenschaft mit den Angaben von Claus und Pieszzek [1]) sowohl mit den von *G. Schultz* und *A. Perl* [2]) über das Sulfamid des o-Aethyltoluols übereinstimmend.

[1]) Ber. 30, 1909.
[2]) Ber. 42, 3613 (1909).

Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit behandelt eine zum Teil ausgeführte Untersuchung der von *O. Jacobsen* als Mesitylensulfosäure bezeichnete Sulfosäure und zwar auf folgendem Wege:

Aus der nach der Methode von *Jacobsen* bereitete flüssigen Sulfosäure wurde der Kohlenwasserstoff mit überhitztem Wasserdampf abgespalten und fraktioniert. Schon bei dieser Fraktionierung zeigte sich, daß der abgespaltene Kohlenwasserstoff neben der darin als Hauptprodukt vorhandene, bei 164° siedenden Mesitylen noch andere bedeutend niedriger und auch höher siedende Bestandteile enthält; da ca. 30 % der Gesamtmenge bis 161° und ca. ebensoviel von 165—175° siedeten und außer diesen Anteilen ein Rückstand erhalten wurde, der hauptsächlich aus Naphtalin und aus einem bis über 300° siedenden braungelb gefärbten Schweröl bestand.

Die einzelnen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe wurden vergleichshalber zuerst auf Trinitroprodukte verarbeitet, wobei die niedriger siedenden Fraktionen durch fraktionierte Krystallisation getrennt, neben Trinitromesitylen ein Gemenge von nadel- und blättchenförmigen Krystallen lieferte, das ungefähr zwischen 80 und 90° schmolz, nebenbei wurde ein öliger Rückstand erhalten. Sowohl dieser Rückstand als auch das Gemenge der zwischen 80—90° schmelzenden Krystalle zeigten sich durch die Stickstoffbestimmung der allg. Form $C_9H_9(NO_2)_3$ angehörig.

Aus dem von 161—169° siedenden Fraktionen der Kohlenwasserstoffe wurden mit steigender Temperatur immer weniger von dem obengenannten Gemenge erhalten und mehr von dem Trinitromesitylen und anderen Trinitroprodukten. Zuletzt lieferten die noch höher siedenden Fraktionen schmierige Trinitroprodukte.

Da eine Trennung der Krystalle aus dem zwischen 80—90° schmelzenden Gemenge nicht erreicht werden konnte, wurden die Versuche in dieser Richtung aufgegeben und mit den Mononitroprodukten vorgenommen.

Auch bei der Verarbeitung auf Mononitroprodukte wurden die Fraktionen der Kohlenwasserstoffe einzeln nitriert. Durch diese Nitrierung wurden aus den niedriger siedenden Fraktionen Nitroprodukte erhalten, die zum größten Teil bei 30 mm Vacuum zwischen 145—150° siedeten und sich mit Wasserdampf leicht flüchtig zeigten. Währenddem die höher siedenden Fraktionen Nitroprodukte lieferten, dessen größter Teil bei 32—30 mm Vacuum zwischen 150—160° siedete.

Sämtliche zwischen 145—150° siedenden Fraktionen wurden vereinigt und einer nochmaligen Destillation im Vacuum unterworfen, wobei eine bei 16—15 mm Druck, zwischen 130—132° siedende Hauptfraktion erhalten wurde. Diese Fraktion der Mononitroprodukte, die zu weiteren Untersuchungen verwendet wurde, zeigte sich bei einer Stickstoffbestimmung der allg. Form $C_9H_{11}NO_2$ angehörig.

Daß bei der Nitrierung ein öliges und kein festes Mononitroprodukt erhalten wurde, befestigte nur die Vermutung, daß hier dem Mononitromesitylen noch Nitroprodukte anderer Kohlenwasserstoffe beigemengt sind. Diese Vermutung fand nun durch den Nachweis des *Isopropylbenzols,* sowie einigen die Aethyltoluole andeutenden Derivate eine Bestätigung, was auf folgende Weise erzielt wurde.

Das beschriebene Mononitroprodukt wurde reduziert. Aus dem erhaltenen Amin wurde das Isopropylbenzol durch seine Oxalsäure- und Acetylverbindung nachgewiesen. Aus diesem Amin wurden weiterhin eine dem Amino-p-Aethyltoluol entsprechende Benzoylverbindung und auch das Acetylmesidin erhalten.

Zur weiteren Bestätigung wurde ein anderer Teil des Mononitroproduktes oxydiert. Aus dem Oxydationsprodukt konnte den obigen Resultaten entsprechend p-Nitrobenzoesäure isoliert werden.

Um die Benzoesäure zu erhalten, wurde die Fraktion 150—155° der Kohlenwasserstoffe oxydiert. Aus den erhaltenen Oxydationsprodukten wurden die o-Toluilsäure und die m-Nitrobenzoesäure isoliert. Wenn auch aus dem Ge-

menge der bei der Oxydation entstandenen Säuren die Benzoesäure nicht in ihrer charakteristischen zur Identifizierung geeigneten Form erhalten werden konnte, ist ihre Gegenwart durch die angeführten Versuche für sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

Das Vorhandensein des Jsopropylbenzols wurde noch durch das aus der Fraktion 150—155° der Kohlenwasserstoffe erhaltene Sulfamid bewiesen.

Zuletzt wurde zu einem Vergleich auch aus der Fraktion 159—161° der Kohlenwasserstoffe das Sulfamid dargestellt. Es wurde als ein öliges Produkt erhalten und wies durch diese Eigenschaft auf das Sulfamid des o-Aethyltoluols hin.

Auf ein eingehenderes Studium der Derivate des Jsopropylbenzols mußte verzichtet werden, weil die kleine Menge von Kohlenwasserstoff, welche zur Verfügung stand, zu den beschriebenen Versuchen fast vollständig verbraucht war und die Darstellung größerer Quantitäten desselben auf dem eingeschlagenen Wege sehr viel Zeit in Anspruch genommen hätte.